

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-249212

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)11月7日

D 01 F 8/04  
1/09  
8/04  
// D 01 D 5/30

A 7199-4L  
7199-4L  
B 7199-4L  
Z 7438-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 導電性複合繊維

⑯ 特 願 平2-40574

⑰ 出 願 平2(1990)2月20日

⑱ 発 明 者 松 井 雅 男 大阪府高槻市北園町7番18号  
⑱ 発 明 者 堤 英 伸 山口県防府市大字新田925-2  
⑲ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

導電性複合繊維

## 2. 特許請求の範囲

導電性粒子と熱可塑性ポリマーからなる導電層と繊維形成性ポリマーからなる保護層とが接合されてなる複合繊維において、導電性粒子が無機化合物を核とし、その外側に金属層を有しかつ表面に導電性金属化合物皮膜を有することを特徴とする導電性複合繊維。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は新規な導電性繊維に関する。

(従来技術の問題点及び本発明の目的)

導電性繊維は、そのコロナ放電によるすぐれた静電気除去作用により、繊維、各種樹脂、ゴム類などの製品に少量混用して制電性を与えるために主として用いられる。従来、カーボンブラック(炭素粒子)を混合した導電性ポリマーと繊維形成性ポリマーからなる複合繊維が用いられてきた

が、その複合繊維は色が黒いこと及び導電性が低く、従って制電能力が不十分という問題点がある。さらに、金属粒子を混合した導電性ポリマーを用いることも提案されているが、繊維用の十分に小さい粒子を得ることが困難である上に、金属微粒子は凝集しやすくポリマー中に均一に分散させることが困難であるため、未だ金属粒子応用の導電性複合繊維は実用化されていない。

本発明者らは、金属酸化物(半導体)を応用した導電性繊維を特公昭61-15184号公報、61-56334号公報において提案した。金属酸化物微粒子応用の導電性繊維は、白色度の高いものを得ることができるという大きな特色を有するが、導電性は炭素粒子や金属粒子応用型に比べて低く、従って制電性がやや劣るという欠点がある。

本発明の目的は、導電性及び/または白度に優れたものを、比較的容易に製造することができる新規な複合繊維を提供するにある。

(問題解決の手段及び作用)

BEST AVAILABLE COPY

本発明の導電性複合繊維は、導電性粒子とポリマーの混合体からなる導電層と繊維形成性ポリマーからなる保護層とが接合されてなる複合繊維において、導電性粒子が無機化合物を核とし、その外側に金属層を有しかつ表面に導電性金属化合物皮膜を有することを特徴とする。

本発明に用いる導電性粒子は、無機化合物の核、金属層及び金属化合物皮膜の3層構造を有する新しい粒子である。一般に金属粒子は紡糸に適する大きさ、すなわち直径 $0.05 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の大きさでかつ均一性の高いものを得ることが極めて困難であり、今日もそのようなものは実用化されていない。また金属微粒子は凝集性が高く、ポリマー中に均一に分散することが極めて困難であることは前記の通りである。

無機化合物、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、アルミナ、シリカ、ゼオライト、ムライト、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの粒子では、前記の紡糸に好ましい大きさのものが得られ、それらの表面に金属層を形成して2層構造を有する

導電性粒子を製造することができる。しかし金属層が表面を占める微小粒子は相互親和性及び凝集性が極めて強く、ポリマーとの均一な混合及び分散が著しく困難なことが多い。また、熔融混合や熔融紡糸などにおける高温高圧条件下で容易に相互に焼結して粗大粒子になる傾向がある。しかし金属層の外側を金属化合物の皮膜で覆うと、凝集性や焼結性を大幅に改善することができる。この目的に用いる金属化合物は導電性(導体または半導体)であることが好ましい。半導体では導電性を高めるため、例えば電子供与型または電子受容型などのドーピング剤を少量添加することも好ましい。ドーピング剤の例としては、酸化錫に対する酸化アンチモン、酸化亜鉛に対する酸化アルミニウムなどをあげることができる。また、銀や銅の酸化物、よう化銅、硫化銅などは、それ自体かたりの導電性を示す。更に金属化合物皮膜が極めて薄ければ導電性の低下は最小限に押さえられる(トンネル効果も充分期待される)。導電性の見地からは表面の金属化合物皮膜は薄い方がよいが、

凝集性改善の点からは厚い方がよい。従って金属化合物皮膜の厚みは $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、の範囲が好ましく、 $0.002 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲が特に好ましく、 $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。

金属化合物皮膜は、金属層の上に金属化合物を蒸着、イオンブレーティング、CVD、化学反応などの方法で形成することができ、金属層そのものの表面に酸素、よう素などを反応させて形成することもできる。後者の場合、金属層と金属化合物の境界は必ずしも明瞭でなく、金属の含有率が徐々に内部に向かって連続的に増大するような傾斜材料的構造となることもある。そのような場合、表面の金属含有率を $x\%$ としたとき、金属含有率( $\%$ )が $(100x)/2$ の点を金属層と金属化合物皮膜との境界とみなす。

従来、無機粒子の表面に導電性金属化合物皮膜を形成した導電性粒子を応用した導電性複合繊維は周知である(特公昭61-15184号公報など)。しかし、そのような2層構造の粒子は、本発

明に用いる内部に金属層を有する3層構造粒子と比較して本質的に導電性が劣る。

本発明に用いる3層構造粒子においては、電流は表面の金属化合物皮膜を垂直に(最も短い距離)通過して、金属層に達し、粒子の反対側では逆に金属層から金属皮膜を垂直に通過して隣の粒子へと流れる。従って、3層構造粒子においては、電流が表面の金属化合物を通る距離は最小限となり、電流通路の大部分は金属となるため、金属粒子に近い導電性が得られる。上記、従来の2層構造粒子では粒子の(圧縮時の)比抵抗は $1 \sim 10 \Omega\text{m}$ 程度が実用上到達できる限度であったが、本発明に用いる3層構造の粒子では $1 \Omega\text{m}$ 以下で、しかも比較的粒径が揃っており、凝集性の低い実用の高いものが得られる。

金属化合物皮膜を形成する化合物としては、錫、亜鉛、銅、銀、インジウム、ジルコニウムなどの導電性(半導体を含む)金属酸化物及びよう化銅、硫化銅などの導電性化合物などがあげられる。特に酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、よう化銅

BEST AVAILABLE COPY

などは無色、白色または着色度の少ないものを得ることができ、本発明の目的に好ましい。またドーピング剤を添加して導電性を高めたものは特に好ましい。

導電性粒子は熱可塑性ポリマーと混合されて複合繊維の導電層を形成する。本発明に用いる熱可塑性ポリマーは特に限定されないが、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリアクリル系、ポリビニル系、ポリイミド系、ポリサルファイド系のポリマーなどが有用である。特に結晶化度が高い(50%以上、特に70%以上)ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニル系などが導電性の見地より好ましい。導電性粒子の混合率は、溶融紡糸、乾式紡糸、湿式紡糸などの紡糸工程で十分な流動性を示し、かつ得られる複合繊維の導電性が充分高い範囲とすべきである。複合繊維の導電層の比抵抗は $10^3 \Omega \text{ cm}$ 以下が必要であり、 $10^3 \Omega \text{ cm}$ 以下が好ましく $1 \Omega \text{ cm}$ 以下が最も好ましい。本発明によ

て $1 \Omega \text{ cm}$ 以下のものも得られることは前述の通りである。このような導電性を得るに必要な導電性粒子の混合率は、粒子の大きさ(直径)やポリマーの結晶性によって異なるが、多くの場合50~80%、特に60~75%程度である。

導電層と保護層の複合構造及び複合比率は任意である。複合比率は多くの場合50/50~1/99の範囲、特に75/25~2/98の範囲が好ましい。複合構造は並列(サイドバイサイド)型、芯軸型、放射型、多重型、多層型など任意であるが、導電層が表面に露出したものの方が制電性に優れる。しかし露出した導電層は一般に摩接によって対手を損傷することがあるので、その露出面積をできるだけ小さくすることが好ましい。

第1図は本発明に用いる3層構造導電粒子の断面図である。図において、1は無機化合物の核であり、2は金属層であり、3は導電性金属化合物皮膜である。粒子の直径D1は $0.05 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。核の直径D2はD1の0.2~0.95倍程度、特に0.3~

0.9倍程度が好ましい。金属層の厚み(或いは最大厚み)T1は $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、特に $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。金属化合物皮膜の厚みT2は $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、特に $0.002 \sim 0.01 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

第2図~第11図は、本発明に用いることができる複合構造の例を示す複合繊維の横断面図である。図において4は導電層を、5は保護層を示す。第2図は並列型の例、第3図は多重化した並列型の例、第4図は3層型の例、第5図は放射型の例、第6図は芯軸型の例、第7図は第6図と逆の芯軸型の例、第8図は多芯型の例、第9図は多重芯軸型の例、第10図は縫穴型の例、第11図は多重化した縫穴型の例、第12図は多層型の例である。図において円形断面の例を示したが、非円形例えば楕円形、三角形、星形その他合成繊維におけるあらゆる断面形状を応用できる。

複合繊維は通常の溶融、乾式、湿式その他あらゆる紡糸方法が適応される。例えば溶融または溶解された導電成分と保護成分とを紡糸口金内で複

合して紡出し、撚取り、必要に応じて延伸、熱処理などを行う。高速で紡糸する方法や紡糸、延伸を同時に行う方法なども有用である。また導電層ポリマーを例えばポリオレフィンなどの低融点かつ高結晶性のものとし、保護層ポリマーを高融点のものとし、両者の融点の間の温度で延伸または/及び熱処理をすることにより、得られる繊維の導電性を高く保つことが可能である。

以下、本発明の好適な実施態様を整理して記しておく。

- (2) 導電性粒子の金属化合物皮膜が、金属酸化物、金属硫化合物及び金属よう化物の群から選ばれたものである特許請求の範囲記載の複合繊維。
- (3) 導電性粒子の金属層が、銀、金、銅、ニッケル、クロム、インジウムの中から選ばれた1種または2種以上の金属からなる特許請求の範囲記載の複合繊維。
- (4) 導電性粒子の平均直径が $0.05 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、金属層の平均厚みが $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、金属化合物皮膜の平均厚みが $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の

BEST AVAILABLE COPY

範囲である特許請求の範囲第1項記載の複合繊維。

- (5) 導電性粒子の比抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である特許請求の範囲記載の複合繊維。
- (6) 繊維形成性ポリマーが、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリル系、ポリビニル系、ポリエーテル系、ポリイミド系及びポリサルファイドの群より選ばれた1種または2種以上のポリマーである特許請求の範囲記載の複合繊維。
- (7) 導電層を形成する熱可塑性ポリマーが、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリアクリル系、ポリビニル系、ポリイミド系及びポリサルファイド系の群より選ばれた1種または2種以上のポリマーである特許請求の範囲記載の複合繊維。

#### (実施例)

##### 実施例1

直径 $0.2 \mu\text{m}$ の酸化チタン粒子の表面にイオンブレーティング法によって厚さ約 $0.02 \mu\text{m}$ の銀

##### 比較例

直径 $0.2 \mu\text{m}$ の酸化チタン粒子の表面にイオンブレーティング法によって厚さ約 $0.05 \mu\text{m}$ の銀皮膜を形成し導電性粒子P2を得た。同様にして酸化アンチモンを7重量%含む酸化錫を厚さ約 $0.02 \mu\text{m}$ で被覆し導電性粒子P3を得た。粒子P2、3をEPM Aにより観察したところ粒子の表面には銀及び酸化錫の皮膜が均一に形成されていた。また、粒子P2、P3の圧縮時( $30 \text{ kg/cm}^2$ )の粉末比抵抗は各々 $0.02$ 、 $5.8 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、平均粒径は $0.29$ 、 $0.26 \mu\text{m}$ であった。

粒子P2、P3を用い実施例1と同様な方法で、熔融混合して導電性ポリマーCP2(粒子P2は80重量%混合)、CP3(粒子P3は75重量%混合)を製造し、更に実施例1と同一方法で熔融複合紡糸を行った。ポリマーCP2を用いた場合、紡糸口金のフィルターやオリフィス孔が穴詰まりし紡糸不可能であった。これは、粒子P2の表面が銀でコーティングされているため、混練・紡糸

の層を形成し、さらにその上に、ドーピング剤として7重量%の酸化アンチモンを含む酸化錫を同じくイオンブレーティング法により厚さ約 $0.008 \mu\text{m}$ で被覆し導電性粒子P1を得た。粒子P1をEPM Aで観察したところ粒子の表面には銀、酸化錫層が均一に形成されていた。また、圧縮時( $30 \text{ kg/cm}^2$ )の粉末の比抵抗は $0.012 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、平均直径は $0.27 \mu\text{m}$ であった。

粒子P1 75部、分子量約30000の高密度ポリエチレン(融点 $125^\circ\text{C}$ 、結晶化度90%) 23部、ステアリン酸マグネシウム2部を熔融混合して導電性ポリマーCP1を得た。CP1を導電成分とし、分子量22000のナイロン6を保護成分とし、両者を第7図のような芯鞘型に熔融複合紡糸した。速度 $600 \text{ m/分}$ で紡糸し、冷却、オイリング後、 $150^\circ\text{C}$ で3.1倍に延伸して20デニール/3フィラメントの導電糸CY1を得た。CY1の導電層の比抵抗は $0.76 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の優れた導電性を示した。

のような高温高圧下で粒子が凝集、焼結し粗大化したことによる。ポリマーCP3を用いて得た複合繊維の未延伸糸は更に $150^\circ\text{C}$ で3.1倍に延伸して20デニール/3フィラメントの導電糸CY3とした。CY3の導電層の比抵抗は $2.7 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、糸CY1より導電性に劣っていた。

##### 実施例2

直径 $0.25 \mu\text{m}$ の酸化チタン粒子の表面にイオンブレーティング法によって厚さ約 $0.02 \mu\text{m}$ の銅の皮膜を形成し、更にその上に、酸化アルミニウム5重量%含む酸化亜鉛を同じくイオンブレーティング法によって厚さ約 $0.007 \mu\text{m}$ で被覆し導電性粒子P4を得た。導電性粒子P4をEPM Aにより観察したところ粒子の表面には銅、酸化亜鉛層が均一に形成されていた。また、圧縮時( $30 \text{ kg/cm}^2$ )の粉末の比抵抗は $0.07 \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均直径は $0.31 \mu\text{m}$ であった。

粒子P4を実施例1のポリエチレンに75重量%で混合し、導電性ポリマーCP4を得た。ポリマーCP1とCP4を導電成分とし、分子量

BEST AVAILABLE COPY

22000のナイロン6を保護成分とし、両者を導電成分が繊維表面に極く一部露出した縫穴型構造に複合比率（導電成分／保護成分の体積比率）1／10で熔融複合し、直径0.25mm、278℃のオリフィスから紡出し、オイリング後600m／分で捲取り、150℃で3.2倍に延伸し20デニール／3フィラメントの導電糸CY4、CY5を得た。糸CY4、CY5の導電層の比抵抗はそれぞれ0.76、1.02Ωcmであった。

糸CY1、CY3、CY4、CY5をそれぞれナイロン6の延伸糸（2600デニール／144フィラメント）と合糸して巻縮加工し、合糸したものを4コースに1本用い他の3コースはナイロン6巻縮加工糸（2600デニール／144フィラメント）を用いてタフティドカーペット（ループパイル）を製造した。得られたカーペットの上を革靴で歩行（25℃、20％RH）したときの人体の帯電圧を測定したところ表1の通りであった。なお、比較のためナイロン6巻縮糸のみからなるカーペット上を歩行したときの人体帯電圧を

併記する。

第 1 表

使用した糸	人体帯電圧 (kV)
CY1	-2.8
CY3	-4.0
CY4	-1.3
CY5	-1.8
ナイロン6のみ	-7.9

人体帯電圧は3kV以下、特に2.5kV以下（絶対値）が望ましい。

糸CY1、CY4、CY5共に人体帯電圧はナイロン6のみに比べ低く、制電性に優れるものであった。CY3の制電性能不足は、導電性がCY1、CY4、CY5より劣るためである。またCY1がCY4、CY5より制電性に劣る理由は、導電層が繊維表面に露出していないため、コロナ放電を生起しにくく、帯電荷の拡散、消失がすみやかに行われなかったためである。

#### 実施例3

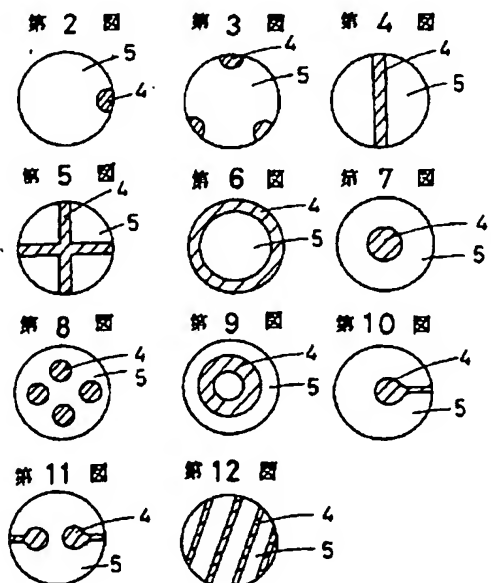
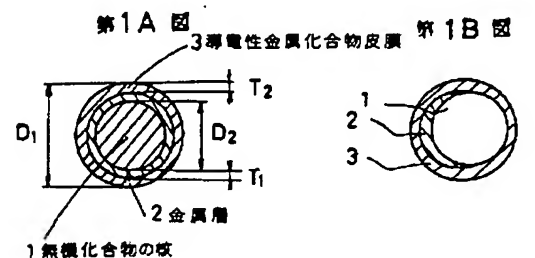
実施例1の導電性ポリマーCPIを導電成分とし、分子量約18,000のポリエチレンテレフタ

レートを保護成分として複合比率1／9で第7図のような横断面に複合し、直径0.25mm、278℃のオリフィスから紡出しオイリングして1500m／minの速度で捲取り、150℃で3.3倍に延伸し30デニール／3フィラメントの延伸糸CY6を得た。糸CY6の比抵抗は0.82Ωcmとなり良好な導電性を示した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いる3層構造導電粒子の断面図であり、第2図～第12図は本発明複合繊維の横断面の具体例である。図中1は無機化合物の核、2は金属層、3は導電性金属化合物膜、また4は導電層、5は保護層を示す。

出願人 鐘紡株式会社



BEST AVAILABLE COPY